

## EP650979

Publication Title:

Process for preparation of radically cross-linkable copolymers.

Abstract:

A process for the preparation of free-radical-crosslinkable copolymers by polymer-analogous reaction of

A) a copolymer (A) comprising

a1) from 20 to 85 mol % of a monomer (a1) containing the methacrylic acid structural unit and

a2) from 15 to 80 mol % of another free-radical-polymerising monomer (a2), where

a3) from 5 to 50 mol % of the total amount of the monomers (a1) and (a2) are monomers (a3) carrying functional groups which are capable of a condensation or addition reaction, with

B) an olefinically unsaturated monomer (B) carrying a functional group which is complementary to that of the monomers (a3),

characterised in that the polymer-analogous reaction is carried out at from 90 to 150 DEG C and at a mean residence time of from 3 to 20 minutes in highly concentrated solution or in bulk.

24f

The free-radical-crosslinkable copolymers which can be prepared by this process are used as binders for powder coatings (paints).

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

## Process for preparation of radically cross-linkable copolymers.

Patent Number: EP0650979  
Publication date: 1995-05-03  
Inventor(s): KEMPTER FRITZ ERDMANN (DE); REICH WOLFGANG DR (DE); HOFMANN JUERGEN (DE)  
Applicant(s): BASF AG (DE)  
Requested Patent: ☐ EP0650979, B1, B2  
Application Number: EP19940116764 19941025  
Priority Number(s): DE19934337482 19931103  
IPC Classification: C08F8/00; C09D133/04; C09D5/03  
EC Classification: C08F8/14, C09D4/06  
Equivalents: ☐ DE4337482, ES2083887T, ☐ JP7188330  
Cited Documents: WO9109888; DE2436186; WO8807555; DE2336517

### Abstract

A process for the preparation of free-radical-crosslinkable copolymers by polymer-analogous reaction of A) a copolymer (A) comprising a1) from 20 to 85 mol % of a monomer (a1) containing the methacrylic acid structural unit and a2) from 15 to 80 mol % of another free-radical-polymerising monomer (a2), where a3) from 5 to 50 mol % of the total amount of the monomers (a1) and (a2) are monomers (a3) carrying functional groups which are capable of a condensation or addition reaction, with B) an olefinically unsaturated monomer (B) carrying a functional group which is complementary to that of the monomers (a3), characterised in that the polymer-analogous reaction is carried out at from 90 to 150 DEG C and at a mean residence time of from 3 to 20 minutes in highly concentrated solution or in bulk. The free-radical-crosslinkable copolymers which can be prepared by this process are used as binders for powder coatings (paints).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 650 979 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94116764.5**

(51) Int. Cl.<sup>8</sup>: **C08F 8/00, C09D 133/04,  
C09D 5/03**

(22) Anmeldetag: **25.10.94**

(30) Priorität: **03.11.93 DE 4337482**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**03.05.95 Patentblatt 95/18**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE ES FR GB IT SE**

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-67063 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder: **Kempton, Fritz Erdmann  
L2.14  
D-68161 Mannheim (DE)  
Erfinder: Relch, Wolfgang, Dr.  
Hauptstr. 20  
D-96476 Rodach (DE)  
Erfinder: Hofmann, Jürgen  
Muenschbuschweg 30c  
D-67069 Ludwigshafen (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von radikalisch vernetzbaren Copolymerisaten.**

(57) Verfahren zur Herstellung von radikalisch vernetzbaren Copolymerisaten durch polymeranaloge Umsetzung

- A) eines Copolymerisates (A), welches aus
- a1) 20 bis 85 mol-% eines Monomeren (a1) mit dem Strukturelement der Methacrylsäure und
  - a2) 15 bis 80 mol-% eines sonstigen radikalisch polymerisierenden Monomeren (a2), wobei
  - a3) 5 bis 50 mol-% der Gesamtmenge der Monomeren (a1) und (a2) funktionelle Gruppen tragende Monomeren (a3) sind, deren funktionelle Gruppen zu einer Kondensations- oder Additionsreaktion befähigt sind,

aufgebaut ist,

mit

B) einem olefinisch ungesättigten Monomeren (B), welches eine funktionelle Gruppe trägt, die zu der der Monomeren (a3) komplementär ist, dadurch gekennzeichnet, daß man die polymeranaloge Umsetzung bei 90 bis 150 °C und einer mittleren Verweilzeit von 3 bis 20 min in hochkonzentrierter Lösung oder in Substanz vornimmt. Die nach diesem Verfahren herstellbaren radikalisch vernetzbaren Copolymerisate finden als Bindemittel für Pulverlackbeschichtungen Anwendung.

**EP 0 650 979 A1**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von radikalisch vernetzbaren Copolymerisaten durch polymeranaloge Umsetzung

A) eines Copolymerisates (A), welches aus  
a1) 20 bis 85 mol-% eines Monomeren (a1) mit dem Strukturelement der Methacrylsäure und

a2) 15 bis 80 mol-% eines sonstigen radikalisch polymerisierenden Monomeren (a2), wobei

a3) 5 bis 50 mol-% der Gesamtmenge der Monomeren (a1) und (a2) funktionelle Gruppen tragende Monomeren (a3) sind, deren funktionelle Gruppen zu einer Kondensations- oder Additionsreaktion befähigt sind,

aufgebaut ist,

mit

B) einem olefinisch ungesättigten Monomeren (B), welches eine funktionelle Gruppe trägt, die zu der der Monomeren (a3) komplementär ist.

Aus der US-A 4 064 161 sind Copolymerisate bekannt, die als strahlenhärtbare Pulverbindemittel verwendet werden können. Nach den dortigen Herstellvorschriften werden sie durch anionische Copolymerisation von Alkylestern der Methacrylsäure erhalten, wobei die Alkylgruppen zu einem gewissen Anteil funktionelle Gruppen, z.B. Glycidylgruppen, tragen. In einem zweiten Schritt werden diese Copolymerisate polymeranalog mit funktionelle Gruppen tragenden olefinisch ungesättigten Monomeren, z.B. Acrylsäure, zu Copolymerisaten umgesetzt, welche olefinisch ungesättigte Gruppen als funktionale Gruppen tragen. Die Umsetzung erfolgt in Lösung bei Temperaturen von 100 °C und Verweilzeiten von mehreren Stunden in gerührten Reaktoren.

Die DE-A 24 36 186 betrifft durch UV-Strahlung härtbare Pulverbindemittel auf Basis von Vinyl- und Acrylpolymeren, die polymerisierbare ungesättigte Bindungen in den Seitenketten enthalten. Durch radikalische Lösungspolymerisation wird aus überwiegendem Anteil Styrol, Ethylacrylat und Glycidylmethacrylat ein Copolymerisat hergestellt. Dieses Epoxid-Gruppen tragende Copolymerisat wird anschließend in ca. 50%iger Lösung mit Acrylsäure bei Temperaturen von 100 °C über 3 h hinweg polymeranalog umgesetzt.

Die bisher bekannten Verfahren zur polymeranaloge Umsetzung weisen den Nachteil auf, daß sich die radikalisch vernetzbaren Polymerisate aufgrund der langen Verweilzeiten bei erhöhten Temperaturen verfärben oder gar vorzeitig thermisch abreaktieren und vernetzen. Zudem erfordern sie den Einsatz großer Lösungsmittelmengen, die entweder entsorgt oder wiederaufgearbeitet werden müssen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher ein weitgehend lösungsmittelfreies Verfahren zur polymeranaloge Umsetzung der Copolymerisate (A) mit Vinylverbindungen (B), bei dem die Reaktionsmischung weniger thermisch beansprucht wird.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von radikalisch vernetzbaren Copolymerisaten durch polymeranaloge Umsetzung

A) eines Copolymerisates (A), welches aus

a1) 20 bis 85 mol-% eines Monomeren (a1) mit dem Strukturelement der Methacrylsäure und

a2) 15 bis 80 mol-% eines sonstigen radikalisch polymerisierenden Monomeren (a2), wobei

a3) 5 bis 50 mol-% der Gesamtmenge der Monomeren (a1) und (a2) funktionelle Gruppen tragende Monomeren (a3) sind, deren funktionelle Gruppen zu einer Kondensations- oder Additionsreaktion befähigt sind,

aufgebaut ist,

mit

B) einem olefinisch ungesättigten Monomeren (B), welches eine funktionelle Gruppe trägt, die zu der der Monomeren (a3) komplementär ist,

gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die polymeranaloge Umsetzung bei 90 bis 150 °C und einer mittleren Verweilzeit von 3 bis 20 min in hochkonzentrierter Lösung oder in Substanz vornimmt.

Als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren werden die Copolymerisate (A) und die olefinisch ungesättigten Monomeren (B), im folgenden als Vinylmonomeren (B) bezeichnet, eingesetzt. Die Copolymerisate (A), aufgebaut aus den Monomeren (a1) bis (a3) tragen reaktive Gruppen, über die es in einer anschließenden polymeranaloge Reaktion zu dem erfindungsgemäßen Copolymerisat umgesetzt werden kann. Hierzu werden als Monomeren (a1) und (a2) solche mitverwendet (Monomeren (a3)), die neben der olefinischen Doppelbindung zusätzliche reaktive Gruppen tragen, die unter den Bedingungen der Copolymerisation inert sind. Die Copolymerisate (A) werden in einem 2. Schritt mit solchen olefinisch ungesättigten Monomeren (B), im folgenden als Vinylverbindungen (B) bezeichnet, umgesetzt, die zusätzlich noch eine Funktionalität aufweisen, die mit den reaktiven Gruppen des Copolymerisates (A) unter Ausbildung einer chemischen Bindung reagieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft vor allem die Herstellung von radikalisch vernetzbaren Copolymerisaten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  zwischen 1500 und 10000, insbesondere zwischen 1500 und 6000.

Die Polydispersität  $M_w/M_n$ , der Quotient aus dem zahlenmittleren und dem gewichtsmittleren Molekulargewicht der Copolymerisate, stellt ein

Maß für die Molekulargewichtsverteilung der Copolymerisate dar und hat im Idealfall den Wert 1, jedoch genügen für die Praxis auch Werte unter 4, insbesondere unter 3,5.

Die Angaben zur Polydispersität sowie zum zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_n$  und  $M_w$  beziehen sich hier auf gelpermationschromatographische Messungen, wobei Polystyrol als Standart verwendet wurde. Die Methode ist im Analytiker Taschenbuch Bd. 4, Seiten 433 bis 442, Berlin 1984 beschrieben.

Das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung der erfindungsgemäßen Copolymerisate werden durch die Polymerisationsbedingungen bei der Herstellung der Copolymerisate (A) bestimmt.

Die Bildung von Copolymerisaten (A) mit geringer Polydispersität und niedrigem Molekulargewicht ist besonders begünstigt, wenn Reaktionstemperaturen von 140 bis 210 bevorzugt von 150 bis 180 und besonders bevorzugt von 150 bis 170 °C sowie Reaktionszeiten von 2 bis 90 bevorzugt von 5 bis 25 und besonders bevorzugt von 10 bis 15 Minuten gewählt werden.

Falls Monomeren oder Lösungsmittel mitverwendet werden, deren Siedepunkte unterhalb der Reaktionstemperatur liegen, ist die Reaktion zweckmäßigerweise unter Druck, vorzugsweise unter dem Eigendruck des Systems durchzuführen. Höhere Drücke als 30 bar sind in der Regel jedoch nicht erforderlich.

Derartige Polymerisationsbedingungen lassen sich in einem Rührreaktor, bei dem eine rasche Durchmischung der Ausgangsprodukte und Wärmeabfuhr gewährleistet ist und vor allem in einem Ringspalt-Dünnschichtreaktor mit Rückführungseinrichtung aufrecht erhalten, da hier die exotherme Polymerisation wegen des günstigen Verhältnisses von Wärmeaustauschfläche zu Reaktionsvolumen unter weitgehend isothermen Bedingungen durchführbar ist.

Copolymerisationen in Ringspalt-Dünnschichtreaktoren sind z.B. in der DE-A 4 203 277 und DE-A 4 203 278 beschrieben. Sie sind allgemein bekannt und können z.B. in der Art eines mit einem Rotor ausgestatteten Rohrreaktors ausgeführt werden und sind z.B. von der Fa. Buss SMS GmbH Verfahrenstechnik erhältlich. Sie sind vorzugsweise mit einer Vorrichtung ausgestattet, mit dem ein Teil des Produktes an den Reaktoreintritt zurückgeführt werden kann. Andere Polymerisationsapparate, z.B. Rührkessel, kommen ebenfalls in Betracht, sofern für eine ausreichende Wärmeabfuhr gesorgt wird.

Man kann die Polymerisation in Substanz ausführen, jedoch ist die Lösungspolymerisation wegen der geringen Viskosität der entstehenden Polymerlösungen im allgemeinen zu bevorzugen. Die Menge der Lösungsmittel beträgt im allgemeinen 0

bis 30, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

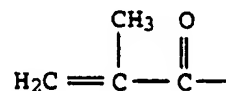
Als Lösungsmittel eignen sich alle Flüssigkeiten, die sich gegenüber den Reaktionspartnern inert verhalten, also beispielsweise Ether wie Ethylenglycolether und Ethylendiglycolether, Ester wie Butylacetat und Ketone wie Methylamylketon. Besonders vorteilhaft werden regelnde Lösungsmittel verwendet wie Alkylaromaten, z.B. Toluol, Xylol und besonders Cumol und m-Xylol sowie aliphatische Alkohole, z.B. Isopropanol.

Es empfiehlt sich meistens, den Umsatz auf 50 bis 95, vorzugsweise 80 bis 90 mol-% zu begrenzen, da man auf diese Weise engere Molekulargewichtsverteilungen erzielt. Nicht umgesetzte Monomere sowie flüchtige Oligomere und das Lösungsmittel werden nach üblicher destillativer Abtrennung vom Polymeren zweckmäßigerweise wieder in die Polymerisation zurückgeführt.

Als Polymerisationsinitiatoren eignen sich vor allem solche radikalbildenden Verbindungen, deren Zerfallstemperatur bei 140 bis 200 °C liegt, also beispielsweise Di-tert.-butylperoxid und Dibenzoylperoxid.

Die Menge der Initiatoren beträgt vorzugsweise 0,5 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 5 mol-% der Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

Bezüglich der stofflichen Zusammensetzung der Copolymerisate (a) ist zu betonen, daß es unabhängig von der Art des restlichen Molekülteils auf den Anteil der Monomeren (a1) mit dem Strukturelement



der Methacrylsäure ankommt und daß es prinzipiell keine Rolle spielt, welchem Monomerentyp (a1) bis (a2) die Monomeren (a3) mit den funktionellen Gruppen angehören. Zum Monomerentyp (a1) zählen somit Monomeren mit nicht-reaktionsfähigen Resten und solche vom Typ (a3). Im folgenden werden zunächst die erstgenannten Monomeren und danach die Monomeren (a3) mit den funktionellen Gruppen näher erläutert.

Bei den Monomeren (a1) sind in erster Linie die C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylester der Methacrylsäure zu nennen, beispielsweise Ethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat und n-Butylmethacrylat sowie vor allem Methylmethacrylat.

Ferner kommen Methoxyethylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat und Benzylmethacrylat in Betracht.

Als Monomeren (a2) kommen grundsätzlich alle radikalisch polymerisierbaren Monomeren in

Betracht. Von besonderer Bedeutung sind die Alkylester der Acrylsäure. Beispiele für weitere gut geeignete Monomeren dieser Art sind iso-, n- und tert-Butylacrylat. Weiterhin eignen sich außer Styrol und 1-Methylstyrol besonders 4-tert.-Butylstyrol und 2-Chlorstyrol.

Als weitere radikalisch polymerisierbare Monomere (a2) seien Vinylether von C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Fettsäuren, wie vor allem Vinylacetat und Vinylpropionat, Vinylhalogenide wie Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, konjugierte Diene wie Butadien und Isopren, Vinylether von C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkanolen, z.B. Vinyl-iso-butylether, Acrylnitril, Methacrylnitril und die C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylester der Crotonsäure und der Maleinsäure genannt. Ferner sind heterocyclische Vinylverbindungen wie 2-Vinylpyridin und N-Vinylpyrrolidon geeignet.

Die Monomeren (a3), die jeder der Klassen (a1) und (a2) angehören können, tragen funktionelle Gruppen, durch die in einer Kondensations- oder Additionsreaktion mit einer komplementären Gruppe tragenden Vinylverbindung (B) die gewünschte Funktionalisierung der Copolymerisate (A) zum erfindungsgemäßen Copolymerisat erfolgen kann. Solche funktionellen Gruppen sind z.B. die Hydroxylgruppe, die Carbonamidgruppe, die Aminogruppe, die Carbonylgruppe in Aldehyd- oder Ketonfunktion, die Isocyanatgruppe und vor allem die Carboxylgruppe und die Epoxigruppe.

Entsprechende Monomere sind in erster Linie die relativ preiswerten Verbindungen 2-Hydroxyethylacrylat und -methacrylat, Allylalkohol, 2-Aminoethylacrylat und -methacrylat, Acrolein, Methacrolein und Vinylethylketon, Acrylamid und Methacrylamid, Vinylisocyanat, Methacryloylisocyanat, Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat (TMI) und 4-Isocyanatostyrol sowie vor allem Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure und deren Anhydride sowie Glycidylacrylat und -methacrylat.

Die Polymerisate (A) sind zu 20 bis 85 mol-%, bevorzugt 40 bis 85 und besonders bevorzugt 60 bis 85 mol-% aus einem oder mehreren der Monomeren (a1) und zu 15 bis 80 mol-%, bevorzugt 15 bis 60 und besonders bevorzugt 15 bis 40 mol-% aus einem oder mehreren der Monomeren (a2) aufgebaut.

Der Anteil eines oder mehrerer der Monomeren (a3) an der Gesamtmenge der Monomeren (a1) und (a2) beträgt 5 bis 50 mol-%, bevorzugt 15 bis 40 mol-%, besonders bevorzugt 20 bis 35 mol-%.

Bei Umsätzen von weniger als 100% wird die gewünschte Zusammensetzung des Polymerisates (A) selten der eingesetzten Monomerenmischung entsprechen, weil die Monomeren mit unterschiedlicher Geschwindigkeit polymerisieren. In solchen Fällen ist es erforderlich, den Anteil der jeweiligen Monomeren an dem Monomerengemisch entsprechend ihrer Reaktionsgeschwindigkeit

anzupassen. Diese Anpassung kann beispielsweise so erfolgen, daß man die Zusammensetzung der nicht umgesetzten abdestillierten Monomerenmischung analysiert und so auf die Zusammensetzung des Copolymerisates (A) zurückschließt. Grundsätzlich wird es beispielsweise erforderlich sein, den Anteil der Methacrylsäurederivate relativ hoch zu wählen und den der sonstigen Monomeren zu erniedrigen.

Vorzugsweise befreit man die Copolymerisate (A) im Anschluß an ihre Herstellung destillativ vom Lösungsmittel und von überschüssigen Monomeren und entfernt die verbleibenden geringen Mengen an Restmonomeren und flüchtigen Oligomeren bei vermindertem Druck oder Durchleiten von Stickstoff durch die Schmelze.

Hierzu ist auf Grund der hohen Glasübergangstemperaturen der Polymerisate und der zum Teil hohen Siedepunkte der Monomeren ein kontinuierlich betriebener in Reihe geschalteter Dünnschichtverdampfer besonders gut geeignet, in dem das Copolymerisat vorzugsweise bei Temperaturen von 180 bis 220 °C oberhalb der Polymerisationstemperatur entgast wird.

Die Polymerisate (A) werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in einer polymeranalogen Umsetzung zu den radikalisch vernetzbaren Copolymerisaten derivatisiert. Sie werden mit solchen funktionellen Vinylverbindungen (B) umgesetzt, deren funktionelle Gruppen sich zu denen des Polymerisates komplementär verhalten. Als derartige funktionelle Gruppen tragende Vinylmonomeren (B) kommen dieselben Verbindungen in Betracht wie die bereits genannten Monomeren (a3). Aus der Gruppe der Vinylmonomeren (a3) bzw. (B) kann nun ein komplementäres Paar ausgewählt werden, dessen funktionelle Gruppen in einer Kondensations- oder Additionsreaktion miteinander reagieren können. Der eine Partner wird bei der Copolymerisation zum Aufbau des Polymerisates verwendet, der andere dient als Reaktand in der polymeranalogen Umsetzung. In Betracht kommen hier Paare wie Methacryloylisocyanat/Hydroxyalkylmethacrylat, Hydroxyalkylmethacrylat/Methacrylsäureanhydrid und Hydroxyalkylmethacrylat/Methacryloylchlorid. Bevorzugt ist vor allem die Kombination Glycidylmethacrylat oder Glycidylacrylat mit Methacrylsäure oder Acrylsäure.

Eine weitere Möglichkeit, zu den erfindungsgemäßen Polymerisaten zu gelangen, besteht darin, die gegebenenfalls im Copolymerisat (A) enthaltenen Estergruppen partiell zu hydrolysieren und die entstandenen Carboxylgruppen anschließend mit Glycidylmethacrylsäureestern oder Glycidylacrylsäureestern umzusetzen.

Als Katalysatoren kommen alle diejenigen in Betracht, die üblicherweise zur Beschleunigung der Reaktion zwischen den komplementären Gruppen

eingesetzt werden. Für das Reaktionspaar Epoxid/Carbonsäure sind beispielsweise Phosphine wie Triphenylphosphin sowie Amine wie Dimethylbenzylamin, Dimethylethanolamin und Tributylamin sowie Tetraalkylammoniumhalogenide und für das Reaktionspaar Isocyanat/Alkohol beispielsweise Organozinnverbindungen geeignet.

Das Verhältnis an funktionellen Gruppen des Polymerisates (A) zu den funktionellen Vinylmonomeren (B) beträgt vorzugsweise 0,7 : 1 bis 1,3 : 1, bevorzugt 0,8 : 1 bis 1,2 : 1 und ganz besonders bevorzugt 1 : 1.

Ein Überschuß an funktionellen Gruppen am Polymerisat (A) kann der Abwandlung der Eigenschaften des vernetzten Polymeren dienen, etwa um es weniger elektrostatisch aufladbar zu machen. Solche freien Gruppen sind insbesondere die Carboxylgruppe, die Hydroxylgruppe und die Carbonamidgruppe.

Um eine zu früh einsetzende thermische Vernetzung zu vermeiden, ist es gegebenenfalls erforderlich, den Polymerisaten (A) vor der polymeranalogen Umsetzung Inhibitoren in Mengen von 1 bis 5000 ppm, bevorzugt von 1 bis 1000 zuzusetzen. Geeignete Inhibitoren sind z.B. Phenylthiazine, sterisch gehinderte o-Phenole oder Halbether des Hydrochinons.

Die erfindungsgemäße polymeranaloge Umsetzung der Polymerisate (A) mit den hierzu komplexentären monomeren funktionellen Vinylverbindungen (B) zu den erfindungsgemäßen Polymerisaten erfolgt bei Reaktionstemperaturen von 70 bis 150 °C, bevorzugt 90-140 °C, besonders bevorzugt 90-130 °C, wobei die Verweilzeiten 3 bis 20 Minuten, bevorzugt 5 bis 10 betragen.

Das Copolymerisat (A) wird in Lösung mit einem Feststoffgehalt von mindestens 60, bevorzugt 80 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt frei von flüchtigen Bestandteilen eingesetzt.

Aufgrund der meist hohen Viskosität der Reaktionsmischungen und der erforderlichen kurzen Reaktionszeiten lassen sich die polymeranalogen Umsetzungen besonders günstig in einem Extruder, insbesondere in einem selbstreinigenden Mehrschneckenextruder durchführen.

Als Mehrschneckenextruder eignen sich hierbei die in der Kunststoffverrarbeitung an sich bekannten mehrwelligen, insbesondere zweiwelligen Schneckenmaschinen, vorzugsweise 2- oder 3-gängige, zweiwellige, selbstreinigende Knetscheiben-Schneckenpressen. Die Extruder besitzen mindestens eine Entgasungsöffnung und sind zur optimalen Verfahrensführung im allgemeinen zonenweise temperierbar. Die Schnecken sind vorzugsweise selbstreinigend und gleichsinnig drehend und in ihrer Gestaltung den jeweiligen Arbeitsbedingungen in den einzelnen Abschnitten des Extruders angepaßt.

Die Wahl der jeweils geeigneten Schnecken bzw. Schneckenelemente für eine optimale Verfahrensführung ist dem Fachmann geläufig (vgl. "Schneckenmaschinen in der Verfahrenstechnik", H. Hermann, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1972).

Bevorzugt wird die polymeranaloge Umsetzung in einem Extruder durchgeführt, indem man

I. in einer ersten Zone das Copolymerisat (A) in fester Form einspeist und fördert,

II. in einer zweiten Zone das Copolymerisat (A) auf 90 bis 150 °C erhitzt, die Vinylverbindung (B) zugibt und mit dem Copolymerisat (A) homogen vermischt,

III. in einer dritten Zone die homogene Schmelze von flüchtigen Bestandteilen befreit und

IV. danach die entgaste Schmelze aus dem Extruder austrägt.

In der ersten Zone wird das Copolymerisat A in Form eines Granulates gegebenenfalls zusammen mit weiteren festen Hilfs- und Zusatzstoffen in den Extruder eingespeist und in die zweite Zone gefördert. Die Schnecken in dieser ersten Zone sind daher förderwirksam ausgebildet, wobei die erste Zone eine Länge vom 2- bis 10-fachen des Schneckendurchmessers aufweist. Um ein vorzeitiges Verklumpen und Verkleben des Materials zu vermeiden, arbeitet man in der ersten Zone vorzugsweise unterhalb der Erweichungstemperatur des Copolymerisates (A).

In der zweiten Zone wird das Polymerisat (A) aufgeschmolzen und auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Die Vinylverbindung (B) in flüssiger Form sowie gegebenenfalls weitere flüssige Hilfs- und Zusatzstoffe sowie die Inhibitoren werden zugegeben und alle Mischungsbestandteile werden homogen miteinander vermischt. Günstigerweise wird die Vinylverbindung (B) bereits vor der Zugabe mit den Inhibitoren vermischt. Die Vinylverbindung (B) und die weiteren Hilfs- und Zusatzstoffe werden gegebenenfalls zuvor aufgeschmolzen oder in einem inerten Lösungsmittel gelöst. Besonders bevorzugt sind Extruder mit Schnecken, die so ausgebildet sind, daß man einen optimalen Misch- und Homogenisierungseffekt erzielt. Beispielsweise können hierzu die üblichen Knetscheiben-Schneckenelemente eingesetzt werden, da in ihnen auch eine gute Quervermischung bewirkt wird.

In der dritten Zone wird die Schmelze von gegebenenfalls mitverwendeten Lösungsmitteln, nicht umgesetzten Vinylverbindungen (B) sowie sonstigen niedermolekularen flüchtigen Bestandteilen befreit. Die Entgasung erfolgt durch Anlegen eines Unterdruckes an die in diesem Teil des Extruders vorhandenen Entgasungsöffnungen. In der Entgasungszone wird gleichzeitig auch eine gute Längsdurchmischung der Schmelze vorgenommen, beispielsweise, indem man den Extruder

der in dieser Zone mit Schnecken unterschiedlicher Steigung versieht. Die Länge der Entgasungszone beträgt im allgemeinen das 2- bis 20-fache des Schneckendurchmessers.

Am Ende der Entgasungszone wird die homogene Schmelze über eine Düse ausgepreßt.

Die Copolymerisate sind bereits in dieser Form handelsfähig. Meistens überführt man sie durch Lösen oder Dispergieren in eine gebrauchsfertige Zubereitung.

Entsprechend dem Hauptanwendungsgebiet als Bindemittel von Pulverlacken trocknet man die Copolymerisate jedoch vorzugsweise und verarbeitet sie in an sich bekannter Weise zu Pulvern des mittleren Teilchendurchmessers von 10 bis 100  $\mu\text{m}$ .

Gewünschtenfalls werden die radikalisch vernetzbaren Copolymerisate nachträglich mit Zusatzstoffen wie Pigmenten, Vernetzungskatalysatoren, Stabilisatoren, Entgasungsmittel, Lichtschutzmittel, Mattierungsmitteln und Verlaufshilfsmitteln versetzt.

Bevorzugt werden diese Stoffe, sofern sie sich gegenüber den Copolymerisaten (A) und den Vinylverbindungen (B) inert verhalten, jedoch bereits während der polymeranalogen Umsetzung zugesetzt.

Als Vernetzungskatalysatoren werden die üblichen Fotoinitiatoren wie Benzoinether, Benzophenone, Benzoinphosphinoxide und Thioxanthone eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch eine hohe Wirtschaftlichkeit aus, weil der Verbrauch an Lösungsmitteln, die aufgearbeitet oder entsorgt werden müssen, vergleichsweise gering ist. Bei der polymeranalogen Umsetzung der Copolymerisate (A) mit den Vinylverbindungen (B) werden die Ausgangsverbindungen und die gebildeten radikalisch vernetzbaren Copolymerisate nur wenig thermisch belastet, so daß kaum farbgebende Komponenten gebildet werden und kaum zu beobachten ist, daß ein Teil der Vinylgruppen bei der polymeranalogen Umsetzung bereits thermisch abreagiert.

Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von radikalisch vernetzbaren Copolymerisaten mit einem geringen Molekulargewicht und einer besonders engen Molekulargewichtverteilung. Sie können zu strahlenhärtbaren Pulverlacken weiterverarbeitet werden, die auch bei niedrigen Temperaturen gut verfilmbar sind und sich trotzdem bei relativ hohen Temperaturen lagern lassen, ohne zu verklumpen (Blockfestigkeit).

In der Praxis erfolgt die Verfilmung und die UV-Bestrahlung mittels dem Fachmann bekannter üblicher Verfahren in Abhängigkeit vom Anwendungsgebiet bei 70 bis 150 °C, in den meisten Fällen jedoch bei 90 bis 130 °C. Hierzu werden solche Polymerisate ausgewählt, deren Glasüber-

gangsbereiche  $T_g$  in der Nähe der gewünschten Verarbeitungstemperatur liegen.

Die maximalen Lagertemperaturen, die bei den jeweiligen Polymer-Pulvern beachtet werden müssen, liegen in der Regel bei 40 bis 50 °C.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymerisate können durch Selbstvernetzung oder durch Mitverwendung eines Co-Vernetzers ausgehärtet werden. Beispiele für Co-Vernetzer sind Verbindungen, die durch Kondensation von Methacryl- oder Acrylsäure mit hydroxyalkylierten Triaminotriazinen hergestellt werden. Bevorzugte Co-Vernetzer sind ebenso die Addukte aus Triglycidylisocyanurat und Acrylsäure.

Die Verfahrensprodukte dienen als Beschichtungsmittel für beliebige Untergründe, wie Metall, Holz, Spanplatten oder Kunststoffe. Besonders geeignet sind die Verbindungen als unpigmentierter Decklack bei der Autokarosseriebeschichtung.

#### A. Herstellung von Copolymerisaten (A)

##### Beispiel 1a:

In einen 5-l-Reaktor wurde bei 170 °C zu einer Vorlage aus 600 g Isopropanol während 1 Stunde kontinuierlich eine Mischung aus 750 g Glycidylmethacrylat, 330 g Styrol, 486 g Methacrylat, 1434 g Methylmethacrylat und 58,3 g Di-tert.-butylperoxid gegeben. Anschließend wurde eine Lösung von 4 g Di-tert.-butylperoxid in 150 g Isopropanol zugesetzt. Es wurde noch weitere 15 Minuten polymerisiert, wonach die Polymerisation durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen wurde. Die Polymerisationslösung wurde mit Xylol auf die anderthalbfache Menge verdünnt, filtriert und in einem Dünnschichtverdampfer bei 210 °C und einem Druck von 1 mbar von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Es wurden 1254 g eines Copolymerisates (A/1) erhalten, das eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  von 42 °C, einen Erweichungspunkt von 84 °C, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1800, eine Polydispersität von 2,1 und einen Epoxidgehalt von 1,54 Epoxymilliäquivalenten pro g (vgl. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 8, 3. Auflage von 1957, Seite 436) aufwies. Der Feststoffgehalt betrug 99,2 % und wurde ermittelt, indem eine Probe des Copolymerisates 20 Minuten bei 200 °C getrocknet wurde.

##### Beispiel 2a:

Eine Mischung aus 600 g Isopropanol, 750 g Glycidylmethacrylat, 320 g Hydroxyethylacrylat, 390 g Styrol, 1440 g Methylmethacrylat und 55,5 g Di-tert.-butylperoxid wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, copolymerisiert und aufgearbeitet.

Das erhaltene Copolymerisat (A/2) hatte eine Glasübergangstemperatur  $T_G$  von 42°C, einen Erweichungspunkt von 85°C, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1500, eine Polydispersität von 2,3 und einen Epoxydgehalt von 1,44 Epoxydmilliäquivalenten pro g. Der Feststoffgehalt betrug 98,7 %.

#### B. Polymeranaloge Umsetzung

##### Beispiel 1b:

In einem zweiwelligen Schneckenextruder (Typ ZSK der Fa. Werner und Pfleiderer) mit gleichlaufenden Schneckenwellen eines Nenndurchmessers von 30 mm und einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 33:1 wurden pro Stunde 2065 g einer Mischung, bestehend aus 96,8 Gew.-% des gemahlten Copolymerisates (A/1), 1,1 Gew.-% 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphin und 2,1 Gew.-% Triphenylphosphin, mit 180 g Acrylsäure, die mit 100 ppm Phenothiazin stabilisiert war, bei 130°C und einer mittleren Verweilzeit von 7 Minuten umgesetzt.

Das erhaltene radikalisch vernetzbare Copolymerisat hatte eine Glasübergangstemperatur  $T_G$  von 36°C, einen Erweichungspunkt von 71°C, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1900, eine Polydispersität von 2,5, einen Epoxydgehalt von 0,14 Epoxydmilliäquivalenten pro g, eine Säurezahl von 3,8 und eine Iodzahl von 24.

##### Beispiel 2b:

Dieser Versuch unterschied sich von Beispiel 1 darin, daß pro Stunde 2065 g einer Mischung, bestehend aus 96,8 Gew.-% des gemahlten Copolymerisates (A/2), 1,1 Gew.-% 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphin und 2,1 Gew.-% Triphenylphosphin, mit 190 g Acrylsäure polymeranalog umgesetzt wurden.

Das erhaltene radikalisch vernetzbare Copolymerisat hatte eine Glasübergangstemperatur  $T_G$  von 17°C, einen Erweichungspunkt von 66°C, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1400, eine Polydispersität von 2,0 und einen Epoxydgehalt von 0,19 Epoxydmilliäquivalenten pro g, eine Säurezahl von 3,5 und eine Iodzahl von 21.

##### Herstellung der Pulverlackbeschichtungen

Eine Siebfraction eines gemahlten radikalisch vernetzbaren Copolymerisates mit einem Teilchengrößendurchmesser von weniger als 100 µm wurde auf phosphatierte Stahlbleche aufgetragen, 10 Minuten (radikalisch vernetzbares Copolymerisat hergestellt nach Beispiel 1b) bzw. 15 Minuten (radikalisch vernetzbares Copolymerisat hergestellt nach

Beispiel 2b) bei 120°C in einem Umlufttrockenschrank getempert und nach dieser Zeit 2 mal mit einer 120 Watt UV-Lampe der Fa. IST bestrahlt. Es wurde eine 50 µm dicke acetonfeste Beschichtung erhalten.

#### Patentansprüche

##### 1. Verfahren zur Herstellung von radikalisch vernetzbaren Copolymerisaten durch polymeranaloge Umsetzung

A) eines Copolymerisates (A), welches aus  
a1) 20 bis 85 mol-% eines Monomeren (a1) mit dem Strukturelement der Methacrylsäure und  
a2) 15 bis 80 mol-% eines sonstigen radikalisch polymerisierenden Monomeren (a2), wobei  
a3) 5 bis 50 mol-% der Gesamtmenge der Monomeren (a1) und (a2) funktionelle Gruppen tragende Monomeren (a3) sind, deren funktionelle Gruppen zu einer Kondensations- oder Additionsreaktion befähigt sind,

aufgebaut ist,

mit

B) einem olefinisch ungesättigten Monomeren (B), welches eine funktionelle Gruppe trägt, die zu der der Monomeren (a3) komplementär ist,

dadurch gekennzeichnet, daß man die polymeranaloge Umsetzung bei 70 bis 150°C und einer mittleren Verweilzeit von 3 bis 20 min in hochkonzentrierter Lösung oder in Substanz vornimmt.

##### 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die polymeranaloge Umsetzung in einem Extruder vornimmt.

##### 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die polymeranaloge Umsetzung in einem selbstreinigenden Mehrschneckenextruder vornimmt.

##### 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem Extruder I. in einer ersten Zone das Copolymerisat (A) einspeist und fördert, II. in einer zweiten Zone das Copolymerisat (A) auf 90 bis 150°C erhitzt, das olefinisch ungesättigte Monomere (B) zugibt und mit dem Copolymerisat (A) homogen vermischt, III. in einer dritten Zone die homogene Schmelze von flüchtigen Bestandteilen befreit und IV. danach die entgaste Schmelze aus dem Extruder austrägt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Herstellung der Copolymerisate (A) durch radikalische Substanz- oder Lösungspolymerisation der Monomeren (a1) bis (a3) bei 140 bis 210 °C und einer mittleren Verweilzeit von 2 bis 90 min vornimmt. 5
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Extrusion Pigmente, Vernetzungskatalysatoren, Stabilisatoren, Mattierungsmittel, Verlaufshilfsmittel, Entgasungsmittel und/oder Lichtschutzmittel zusetzt. 10
7. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 6 hergestellten Copolymerisate als vernetzbare Bindemittelkomponente für die Herstellung von durch UV-Strahlen härtbaren Überzügen. 15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 11 6764

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	WO-A-91 09888 (BASF LACKE + FARBEN AG) * Ansprüche * * Beispiele *	1,7	C08F8/00 C09D133/04 C09D5/03
	---		
D,A	DE-A-24 36 186 (KANSAI PAINT CO. LTD) * Ansprüche * * Beispiel 4 *	1,7	
	---		
A	WO-A-88 07555 (BASF LACKE + FARBEN AG) * Ansprüche * * Beispiel *	1	
	---		
A	DE-A-23 36 517 (LICENTIA PATENT-VERWALTUNGS-GMBH) * Ansprüche *	1,7	
	-----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>16. Dezember 1994</b>	Prüfer <b>Persson, E</b>
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	